

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06226101  
PUBLICATION DATE : 16-08-94

APPLICATION DATE : 03-02-93  
APPLICATION NUMBER : 05039384

APPLICANT : COSMO OIL CO LTD;

INVENTOR : USUI ICHIJ;

INT.CL. : B01J 23/85 B01J 23/64 C10G 45/08 C10G 45/10

TITLE : PREPARATION OF HYDRODESULFURIZATION CATALYST FOR HYDROCARBON OIL

ABSTRACT : PURPOSE: To ensure that hydrocarbon oil hydrodesulfurization catalysts which do not show a peak of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  substantially in an X-ray diffraction pattern, have a constantly high activity at a specific level and can be stably supplied.

CONSTITUTION: (a) at least, one of aluminum alkoxide, an aluminum chelate compound or a cyclic aluminum oligomer, (b) at least, one type of chemical compound of the VIB group metals of a periodic law table, (c) at least, one type of chemical compound of the VIII group metals of the periodic law table, and a blend of (d) water and (e) an organic solvent, or one which is loaded in a reactor for the first time of these blends, are mixed and stirred on condition that a power required for the stirring per unit liquid equivalent be at least,  $15\text{kg.m.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$ . After filtering slurry obtained, the effective component is dried and baked. Further, it is ensured that the slurry containing particles with a diameter of  $300\mu\text{m}$  min. accounts for at least, 80wt.%, and also the volumetric grain diameter of the particle is  $30\mu\text{m}$  max.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-226101

(43) 公開日 平成6年(1994)8月16日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/85		M 8017-4G		
23/64	1 0 3	M 8017-4G		
C 1 0 G 45/08		A 2115-4H		
45/10		A 2115-4H		

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平5-39384	(71) 出願人	590000455 財団法人石油産業活性化センター 東京都港区麻布台2丁目3番22号
(22) 出願日	平成5年(1993)2月3日	(71) 出願人	000105567 コスモ石油株式会社 東京都港区芝浦1丁目1番1号
		(72) 発明者	藤川 貴志 埼玉県幸手市権現堂1134-2
		(72) 発明者	鈴木 悦夫 群馬県邑楽郡明和村大字新里689-8
		(72) 発明者	渡辺 正人 神奈川県横浜市鶴見区岸谷4-22-24
		(74) 代理人	弁理士 久保田 千賀志 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素油の水素化脱硫触媒の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 X線回折パターンにおいて実質的にγ-A l : O<sub>3</sub> のピークを示さない炭化水素油水素化脱硫触媒を、高い活性を常時一定に有して、安定に供給し得る該触媒の製造方法を提案する。

【構成】 (a) アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート化合物、環状アルミニウムオリゴマーのうちの少なくとも1つと、(b) 周期律表第V I B族金属の少なくとも1種の化合物と、(c) 周期律表第V I I族金属の少なくとも1種の化合物と、(d) 水と、(e) 有機溶媒との混合物、またはこれらの混合物のうち最初に反応器に仕込むものを、単位液量当たりの攪拌所要動力が少なくとも $15 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$  の条件で混合攪拌し、得られたスラリーを濾過後、有効成分を乾燥し、焼成する。上記のスラリー中の粒子径が $300 \mu\text{m}$ 以下のものが80重量%以上となるようにし、また粒子の体積粒径が $30 \mu\text{m}$ 以下となるようにする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート化合物、環状アルミニウムオリゴマーのうちの少なくとも1つと、(b) 周期律表第VIB族金属の少なくとも1種の化合物と、(c) 周期律表第VII族金属の少なくとも1種の化合物と、(d) 水と、(e) 有機溶媒との混合物、またはこれらの混合物のうち反応器に最初に仕込むものを、単位液量当たりの搅拌所要動力が少なくとも $15 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ の条件で混合攪拌し、得られたスラリーを濾過後、有効成分を乾燥し、焼成することを特徴とする炭化水素油の水素化脱硫触媒の製造方法。

【請求項2】 スラリー中の粒子径が $300 \mu\text{m}$ 以下のものが80重量%以上となるようにすることを特徴とする請求項1に記載の炭化水素油の水素化脱硫触媒の製造方法。

【請求項3】 スラリー中の粒子の平均粒径が $30 \mu\text{m}$ 以下となるようにすることを特徴とする請求項1または2に記載の炭化水素油の水素化脱硫触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、炭化水素油の水素化脱硫触媒の製造方法に関し、特に、高い水素化脱硫活性を常時一定に有する触媒を、安定して供給することができる上記触媒の製造方法に関する。

【0002】

【技術背景】 炭化水素油は、一般に硫黄化合物を含み、それらの油を燃料として使用した場合には、硫黄化合物中に存在する硫黄が、硫黄酸化物に転化して大気中に排出される。このような硫黄化合物を含む炭化水素油は、燃焼した場合の大気汚染を考慮すれば、硫黄含有量ができるだけ少ないことが望ましい。この硫黄含有量の低減化は、炭化水素油を接触水素化脱硫することによって達成することができる。

【0003】 最近、酸性雨あるいは窒素酸化物や硫黄酸化物などに起因する環境問題が地球的規模で取り上げられ、現状の技術レベル以上での硫黄分の除去が望まれている。炭化水素油中の硫黄分をより低下させることは、炭化水素油の接触水素化脱硫反応の際の運転条件、例えば、LHSV、温度、圧力を過酷にすることで、ある程度達成することができる。しかし、このような技法では、触媒上に炭素質が析出し、触媒の活性を急速に低下させる。特に、炭化水素油が軽質留分の場合、色相安定性や貯蔵安定性などの性状面での悪影響も大きい。このように、運転条件での深度な脱硫には、限度がある。したがって、最も良い方策は、格段に優れた脱硫活性を有する触媒を開発することである。

【0004】 ところで、従来、水素化脱硫触媒を調製する一般的な方法として、(1) 周期律表第VII族金属塩、およびCrやMoなどの周期律表第VIB族金属

塩の水溶液を担体に含浸させた後、乾燥し、焼成する「含浸法」、(2) アルミナあるいはアルミナゲルを分散した水溶液中に、周期律表第VIB族金属塩および周期律表第VII族金属塩の水溶液を加え、金属化合物を沈澱させる「共沈澱法」、(3) アルミナあるいはアルミナゲル、周期律表第VIB族金属塩および周期律表第VII族金属塩の水溶液の混合ペーストを混練しながら加熱し、水分除去を行う「混練法」、がある(「触媒調製化学」尾崎幸編、講談社サイエンティフィック、205頁～252頁)。

【0005】 しかし、これらの方法では、比較的多量の金属化合物を分散良く担体上に担持させることが困難である。たとえ過剰の触媒金属化合物を担体に担持させることができたとしても、これらの方法では、触媒の比表面積を減少させるため、触媒の脱硫活性向上に限界がある。すなわち、これまでに、比較的多量の活性金属の含有が可能であることを示唆する記載はあるが、現実には金属含有量の限界値は、せいぜいVII族で5～8wt%、VIB族で19～20wt%程度に過ぎない。

【0006】 脱硫率を考えてみても、従来の触媒を使用する限り、例えば軽油の水素化脱硫の場合、原料油の硫黄分1.3wt%の軽油を、液空間速度 $4 \text{ hr}^{-1}$ 、温度 $350^\circ\text{C}$ 、水素化圧力 $35 \text{ kg/cm}^2$ 程度の通常の運転条件下で、接触水素化脱硫を行ったとき、生成油の硫黄含有量をせいぜい0.13～0.19wt%とするのが限界である。また、減圧軽油(VGO)の水素化脱硫の場合、原料油の硫黄分2.5wt%のVGOを、液空間速度 $4 \text{ hr}^{-1}$ 、温度 $350^\circ\text{C}$ 、水素化圧力を $52 \text{ kg/cm}^2$ 程度の通常の運転条件下で、接触水素化脱硫を行ったとき、生成油の硫黄含有量をせいぜい0.15～0.18wt%とするのが限界である。さらに、常圧残油の水素化脱硫の場合、原料油の硫黄分3.8wt%の常圧残油を、液空間速度 $1.0 \text{ hr}^{-1}$ 、温度 $361^\circ\text{C}$ 、水素化圧力 $150 \text{ kg/cm}^2$ 程度の通常の運転条件下で、接触水素化脱硫を行ったとき、生成油の硫黄含有量をせいぜい0.9～1.0wt%とするのが限界である。

【0007】 これらの生成油の硫黄含有量を、軽油で0.05wt%、VGOで0.08～0.10wt%、常圧残油で0.6～0.8wt%にまで、運転条件の過酷度を上げることなく容易に脱硫することができれば、触媒の寿命などの点で極めて経済的であるばかりでなく、これらの生成油を燃料油として用いれば、大気汚染をも抑制できるという多大なメリットが生まれる。

【0008】 そこで、本発明者らは、生成油の硫黄含有量を、運転条件の過酷度を上げることなく、上記程度まで低減することのできる水素化脱硫触媒として、先の出願において、第VII族金属、第VIB族金属およびアルミニウムを含む金属酸化物の複合物であって、その金属量が従来の水素化脱硫触媒に比して、はるかに高い触

煤と、その製造法とを提案した（特開昭3-275142号公報参照）。この触媒は、X線回折パターンにおいて実質的に $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のピークを示さず、また活性金属を多量に含有するにもかかわらず、高い表面積をも有するため、運転条件を過酷にすることなく、通常の運転条件下で、極めて高い脱硫活性を有する。

【0009】

【発明の目的】本発明は、上記の本発明者らによる先の出願に係る水素化脱硫触媒を、極めて高い脱硫活性を常時一定に有して、安定に供給することができる水素化脱硫触媒の製造方法を提案することを目的とする。

【0010】

【目的を達成するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため研究を重ねた結果、

①水素化脱硫触媒の原料を溶媒中で攪拌混合する際の攪拌所要動力を特定なものとすれば、混合スラリー中の各原料粒子を微細な微粒子とすることができること、

②この微粒子は、混合スラリー中の粒子径で300 $\mu$ m以下のものが80重量%以上であって、しかも粒子の平均粒径が30 $\mu$ m以下となることが好ましいこと、

③このような微粒子からなる有効成分を乾燥し、焼成することにより、極めて高い脱硫活性を常時一定に有する水素化脱硫触媒を安定して製造することができること、の知見を得た。

【0011】すなわち、本発明は、上記の知見に基づくもので、(a)アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート化合物、環状アルミニウムオリゴマーの少なくとも1つと、(b)周期律表第VIB族金属の少なくとも1種の化合物と、(c)周期律表第VII族金属の少なくとも1種の化合物と、(d)水と、(e)有機溶媒との混合物、またはこれらの混合物のうち最初に反応器に仕込むものを、単位液量当たりの攪拌所要動力が少なくとも15kg $\cdot$ m $\cdot$ s<sup>-1</sup> $\cdot$ m<sup>-3</sup>の条件で混合攪拌し、得られたスラリーを濾過後、有効成分を乾燥し、焼成することと特徴とする炭化水素油の水素化脱硫触媒の製造方法を要旨とする。

【0012】また、本発明の製造方法は、スラリー中の粒子径が300 $\mu$ m以下のものが80重量%以上となるようにすることと特徴とし、さらにスラリー中の粒子の平均粒径が30 $\mu$ m以下となるようにすることと特徴とする。

【0013】本発明の製造方法においては、上記の(a)、(b)、(c)成分を(d)および(e)の溶媒中に混合し、その有効成分を乾燥し、さらに焼成するもので、これにより製造される触媒は、実質上周期律表第VIB族金属、周期律表第VII族金属およびアルミニウムよりなる複合酸化物である。上記(a)、(b)、(c)の3成分の混合は、これらの3成分の1種または2種を含む2種または3種の原料溶液を混合することが好ましく、その態様としては、例えば、後述す

る「A法」～「D法」などがある。なお、上記(b)、(c)の2成分の化合物は、原料溶液の調製に用いる溶媒（水または有機溶媒）に可溶なものであればどのような化合物でもよい。

【0014】「A法」：まず、上記(a)成分と上記(b)成分とを、これらを溶解し得る有機溶媒(e)に溶解した溶液を、単位液量当たりの攪拌所要動力が少なくとも15kg $\cdot$ m $\cdot$ s<sup>-1</sup> $\cdot$ m<sup>-3</sup>の条件で一定時間混合攪拌し、均一溶液とする。次いで、この均一溶液に上記(c)成分の水溶液を加えて混合し、これによって生じる有効成分を乾燥し、焼成する。

【0015】「B法」：まず、上記(a)成分と上記(c)成分とを、これらを溶解し得る有機溶媒(e)に溶解した溶液を、単位液量当たりの攪拌所要動力が少なくとも15kg $\cdot$ m $\cdot$ s<sup>-1</sup> $\cdot$ m<sup>-3</sup>の条件で一定時間混合攪拌し、均一溶液とする。次いで、この均一溶液に上記(b)成分の水溶液を加えて混合し、これによって生じる有効成分を乾燥し、焼成する。

【0016】「C法」：(a)成分を、これを溶解し得る有機溶媒(e)に溶解した溶液を、単位液量当たりの攪拌所要動力が少なくとも15kg $\cdot$ m $\cdot$ s<sup>-1</sup> $\cdot$ m<sup>-3</sup>の条件で攪拌し、次いでこの攪拌中の均一溶液に(b)成分と(c)成分の混合水溶液を加えて混合し、これによって生じる有効成分を乾燥し、焼成する。

【0017】「D法」：まず、(a)成分と(b)成分と(c)成分とを、これらを溶解し得る有機溶媒(e)に溶解した溶液を、単位液量当たりの攪拌所要動力が少なくとも15kg $\cdot$ m $\cdot$ s<sup>-1</sup> $\cdot$ m<sup>-3</sup>の条件で一定時間混合攪拌し、均一溶液とする。次いで、この均一溶液に水を加えて混合し、これにより生じる有効成分を乾燥し、焼成する。

【0018】本発明においては、アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート化合物、環状アルミニウムオリゴマーの少なくとも1つを必須成分（すなわち、

(a)成分、以下、「アルミニウム成分」と記すこともある）として用いるが、これらのアルミニウム成分の1部に代えて、ケイ素、チタン、ジルコニウム、ホウ素、ガリウム、マグネシウム、ハフニウムのアルコキシド、キレート化合物、環状オリゴマー（以下、これらを「代替成分」と記すこともある）から選ばれる少なくとも1種を用いることもできる。その代替割合は、どのような割合でもよいが、一般には、酸化物換算で、アルミニウム成分90～95重量部に対し、代替成分5～10重量部がよい。

【0019】アルミニウムアルコキシドとしては、どのようなアルミニウムアルコキシドも使用可能であるが、乾燥などの容易さからアルコキシ基の炭素数が1～5のアルコキシドが好ましい。具体的には、アルミニウムメトキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム-n-ブトキシド、アルミ

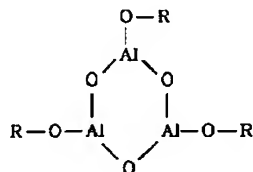
ニウム-sec-ブトキシドなどを挙げることができる。これらのアルミニウムアルコキシドは、チーグラー法により調製したものをを用いることができる。

【0020】アルミニウムキレート化合物としては、市販品のアルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムアセトアセテートジブトキシド、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネートなどが使用できる。

【0021】環状アルミニウムオリゴマーは、公知の方法、例えば、アルミニウムアルコキシドを部分的に加水分解することなどにより得ることができる。このようにして得られる環状アルミニウムオリゴマーは、一般に、環状アルミニウムオキサシドアルキレートと呼ばれ、化1の一般式で示される。

【0022】

【化1】

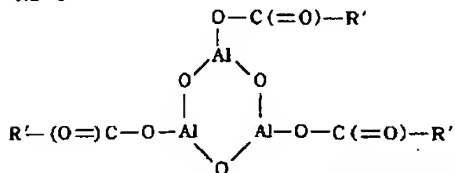


【0023】化1の式において、Rはアルキル基であり、炭素数2～4のアルキル基が好ましく、特にイソブピル基であることが好ましい。

【0024】化1の一般式で示される環状アルミニウムオキサシドアルキレートは、さらにステアリン酸などの種々の脂肪酸と反応させると、化2の一般式で示される脂肪酸型となった環状アルミニウムオリゴマーとすることができる。

【0025】

【化2】



【0026】化2の式において、R'は1価の脂肪酸族炭化水素基であり、好ましくは炭素数13～19の1価の脂肪酸族炭化水素基であり、特に炭素数17の1価の飽和脂肪酸族炭化水素基が好ましく、これは一般に環状アルミニウムオキサシドステアレートと呼ばれている。

【0027】本発明の(b)成分である周期律表第VIB族金属は、好ましくはクロム、モリブデン、タングステンであり、さらに好ましくはモリブデン、タングステンをを用いる。これらの第VIB族金属の化合物は、前述のとおり、有機溶媒または水に可溶であることが必要であり、例えば、硝酸塩、塩化物、酢酸塩、アルコキシ

(4)

特開平6-226101

ド、アセチルアセトナート、これら金属の酸のアンモニウム塩などが用いられる。なお、第VII族金属化合物を水溶液として用いる場合には、例えば、パラモリブデン酸アンモニウム、重クロム酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウムなどをイオン交換水に溶解させたものが好ましい。

【0028】本発明の(c)成分である周期律表第VII族金属は、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の全てを用いることができるが、好ましくは鉄族金属のコバルト、ニッケルを用いる。これらの第VII族金属の化合物も、前述のとおり、有機溶媒または水に可溶であることが必要であり、例えば、硝酸塩、塩化物、酢酸塩、アルコキシド、アセチルアセトナート、これら金属の酸のアンモニウム塩などが用いられる。なお、第VII族金属化合物を水溶液として用いる場合には、例えば、硝酸コバルト6水和物、塩化コバルト6水和物、硝酸ニッケル6水和物、塩化ニッケル6水和物などをイオン交換水に溶解させたものが好ましい。

【0029】以上の(a)、(b)、(c)成分を溶解し得る有機溶媒は、これらを均一溶液としたり、後のゲル化などを円滑にするために用いる。これらの有機溶媒は、アルコール類、エーテル類、ケトン類、芳香族類を用いることができ、好ましくは、アセトン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、tert-ブタノール、sec-ブタノール、ヘキサノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどであり、これらは単独で、または混合して使用することができる。なお、これらの有機溶媒の使用量は、(a)、(b)、(c)各成分が溶解するに十分な量であればよい。

【0030】前述のA法、B法、C法、D法における(a)、(b)、(c)成分の混合割合は、酸化物として触媒基準で、(b)成分は約10～60重量%、好ましくは約3～20重量%であり、(c)成分は約3～20重量%、好ましくは約5～18重量%であり、(a)成分は、[(100-(b)成分-(c)成分)重量%]である。

【0031】なお、以上のA法～D法において、各種の有機溶媒混合液に(b)、(c)成分の水溶液や水を混合する場合、あるいは(b)、(c)成分の水溶液を調製する場合、リン酸、硝酸、塩酸などの酸、好ましくはリン酸を添加することにより、(b)、(c)成分の溶解性が良好となったり、製品触媒の強度が高められるなどの効果を奏することができる。酸の添加量は、微量でよく、好ましくは、酸化物換算で、(a)成分からもたらされるアルミナに対し、約0.5～5重量%とすることが適している。多すぎると、製品触媒の活性が低下するのみならず、強度はそれほど向上せず、不経済とな

る。

【0032】以上の(a)～(e)成分の混合および攪拌は、例えば、A法～D法による場合は各法の第1、第2段階のいずれにおいても、攪拌羽根付き反応槽、ホモジナイザー、ラインミキサー、その他各種の手段にて実施することができる。攪拌の効果は、(a)、(b)、

(c)成分の混合物を、単位液量当たりの攪拌所要動力が少なくとも $15 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ 、好ましくは $15 \sim 100, 000 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 10, 000 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ 、最も好ましくは $30 \sim 5, 000 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ の条件で、1分以上混合攪拌することにより十分に認めることができる。これより低い動力(強さ)での攪拌では、たとえ長い時間攪拌しても、所期の効果は得られない。すなわち、低い動力(強さ)での攪\*

\*拌では、混合スラリー中の粒子径が $300 \mu\text{m}$ 以下のものが80重量%以上とはならないのみならず、粒子の平均粒径も $30 \mu\text{m}$ 以下の微粒子となることもない。この結果として、製品触媒におけるそれぞれの金属酸化物の分布が不均一となり、高い脱硫活性を得ることもないし、また常時一定の脱硫活性となることもない。なお、上記の攪拌所要動力による攪拌混合時の温度は、約 $20 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは約 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ がよい。

【0033】ここで、単位液量当たりの攪拌所要動力は、数1に示す別冊化学工業「混合および攪拌」(化学工業所発行)Vol. 11, 1967年, 28頁記載の永田らの攪拌所要動力の実験式により計算した。

【0034】

【数1】

$$Np = \frac{P \cdot gc}{\rho \cdot \pi^2 \cdot d^5} = \frac{A}{Re} + B \left( \frac{10^3 + 1.29 Re^{0.66}}{10^3 + 4.29 Re^{0.66}} \right)^p \times \left( \frac{Z}{T} \right)^{0.35 + \frac{Dw}{T}} \cdot (\sin \theta)^{1.2}$$

$$Re = \frac{D^2 \cdot n \cdot \rho}{\mu}$$

$$A = 14 + \left( \frac{Dw}{T} \right) \left\{ 670 \left( \frac{D}{T} - 0.6 \right)^2 + 185 \right\}$$

$$B = 10 \left\{ 1.3 - 4 \left( \frac{Dw}{T} - 0.6 \right)^2 - 1.14 \frac{D}{T} \right\}$$

$$p = 0.9 + 3.27 \frac{Dw}{T} - 2.04 \left( \frac{D}{T} - 0.5 \right)^2 - 5.72 \left( \frac{Dw}{T} \right)^4$$

【0035】数1において、Npは、攪拌動力数で、無次元数である。Reは、攪拌レイノルズ数で、無次元数である。Pは、攪拌所要動力で、 $\text{kg} \cdot \text{m}/\text{s}$ である。さらに、上記式における記号は、次の通りである。

D: 攪拌羽根翼長 (m)

Dw: 攪拌羽根翼巾 (m)

T: 槽内径 (m)

Z: 液深さ (m)

$\mu$ : 粘度 ( $\text{kg}/\text{m} \cdot \text{s}$ )

$\rho$ : 密度 ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$\theta$ : 攪拌羽根翼角度 (度)

gc: 動力換算係数 ( $9.8 \text{ m}/\text{s}^2$ )

n: 速度 ( $1/\text{s}$ )

d: 羽根板の径(攪拌羽根翼長Dに等しい) (m)

【0036】上記のような所定の所要動力による攪拌混合により有効成分が生成する。さらに攪拌を続けると、

スラリー状になる。スラリー状となった有効成分を取り出す方法としては、どのような方法でもよく、例えば、ロータリーエバポレーターを用い、減圧下、約 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ で溶媒を除去し、乾燥ゲルを得る方法がある。また、濾紙による濾過にて有効成分を取り出し、加熱濃縮してゲルを得る方法など公知の手段を用いることができる。

【0037】上記の方法により得られる可塑性を有する乾燥ゲルは、必要に応じて空気中にて、約 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度で約1～24時間焼成することにより、水素化脱硫触媒を製造することができる。この製品触媒は、必要に応じて、約 $150 \sim 700^\circ\text{C}$ の条件下で硫化処理を行い活性化した後、水素化脱硫反応に用いられる。

【0038】以上のようにして製造される水素化脱硫触媒は、従来のものに比して、はるかに高い量の活性金属を含有しており、しかも高い量の活性金属を含有する割

には高い表面積と細孔容積をも有している。

【0039】上記触媒の活性金属量は、酸化物として触媒基準で、第VIB金属は、約10～60重量%、好ましくは約15～55重量%、さらに好ましくは約20～50重量%であり、第VIII族金属は、約3～20重量%、好ましくは約5～16重量%である。少ないと十分な触媒活性が得られず、多すぎると触媒強度が弱くなるのみならず、その割には触媒活性の向上も得られないため不経済となる。

【0040】このような高い活性金属量は、上記の製法に起因するもので、従来の水素化脱硫触媒とは構造が異なる触媒が製造されるからである。すなわち、従来のものは、アルミナなどの担体に活性金属が担持されているという構成をとり、このため、いくら活性金属量を多く担持させても比表面積を低下させてしまい、その担持量には、限界があった。これに対し、本発明で得られる触媒は、担体という概念がなく、金属担持という形でもない。これは、例えば、アルミニウム、コバルト、モリブデンの金属酸化物が渾然一体となった金属酸化物の複合体の形態をとるか、あるいは渾然一体とならないまでも、主にアルミナと活性金属酸化物とが錯綜した形態で配位して活性を高めているものと考えられる。

【0041】因みに、本発明で得られる触媒は、前述した本発明者らによる先の出願に係る水素化脱硫触媒であって、X線回折パターンにおいて実質的に $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ のピークを示さず、従来の一般的な含浸法で得られるX線回折パターンにおいて $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ のピークを示す触媒とは、構造が異なり、その詳細な作用については明らかではないが、本発明で得られる触媒が高活性であるのは、この構造の違いに起因するものと思われる。参考までに、本発明で得られる触媒と従来の含浸法で得られる触媒の通常条件下でのX線回折パターンを、図1および図2に示す。図1が本発明で得られる触媒（組成（大略）： $\text{CoO}$ 15wt%、 $\text{MoO}_3$ 45wt%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 40wt%）のX線回折パターン、図2が従来法で得られる触媒（組成（大略）： $\text{CoO}$ 5wt%、 $\text{MoO}_3$ 15wt%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 80wt%）のX線回折パターンである。

【0042】しかも、本発明では、各成分の攪拌混合時の攪拌所要動力を一定以上に限定しているため、例えば、上記のアルミニウム、コバルト、モリブデンがさらに細かい微粒子となり、より十分に渾然一体となった複合体となることができ、より高活性な脱硫触媒となっていると考えられる。このことは、(a)、(b)、(c)成分を混合し、所定の攪拌所要動力で攪拌した際の、スラリー中の粒度分布が $300\mu\text{m}$ 以下のものが80重量%以下、粒子の平均粒径が $30\mu\text{m}$ 以下と極めて小さいことから、非常に高分散な状態で活性金属が存在していることが容易に推測できる。

【0043】また、上記触媒の表面積は $200\sim400$  50

$\text{m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積は $0.4\sim1.0\text{cc}$ である。

【0044】しかも、上記触媒は、平均細孔径約 $50\sim120\text{\AA}$ 、例えば長さ約 $3.2\sim3.6\text{mm}$ 、直径約 $1.4\sim1.6\text{mm}$ の円筒形に成形した場合の充填嵩密度約 $0.76\sim0.90\text{g/ml}$ 、側面破壊強度約 $1.1\sim1.4\text{kg/mm}$ （約 $2.4\sim3.1\text{lbf/mm}$ ）の特性を有し、これらは従来の水素化脱硫触媒と比して何ら劣ることはない。

【0045】以上のような諸物性を有する高活性な水素化脱硫触媒を、本発明によれば、常時、一定の物性、延いては一定の活性で、安定して製造することができる。そして、この水素化脱硫触媒は、実際のプロセスに用いる場合は、公知の水素化脱硫触媒あるいは公知の無機質酸化物担体と混合して用いることもできる。

【0046】本発明における炭化水素油とは、原油の常圧蒸留あるいは減圧蒸留で得られる軽質留分や常圧蒸留残渣および減圧蒸留残渣を意味し、もちろんコーカー軽油、溶剤脱脂油、タールサンド油、シェールオイル、石炭液化油をも包含するものである。

【0047】商業規模での接触水素化処理による脱硫装置は、本発明で得られる触媒を適当な反応器において固定床、移動床、流動床として使用し、該反応器に処理すべき油を導入し、高温、高圧、および相当の水素分圧の条件下で、処理して所望の脱硫を行う。最も一般的には、触媒を固定床として保持し、炭化水素油が該固定床を下方に通過するようにする。触媒は、単独の反応器で使用することもでき、さらに連続したいくつかの反応器を利用することもできる。特に、原料油が重質油の場合には、多段反応器を使用するのが好ましい。

【0048】反応の好ましい例としては、炭化水素油を、約 $200\sim500^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $250\sim400^\circ\text{C}$ 、液空間速度約 $0.05\sim5.0\text{hr}^{-1}$ 、より好ましくは $0.1\sim4.0\text{hr}^{-1}$ 、水素圧力約 $30\sim200\text{kg/cm}^2\text{G}$ 、より好ましくは $40\sim150\text{kg/cm}^2\text{G}$ の条件下で、本発明で得られる触媒と接触させる。

【0049】

【実施例】以下の実施例および比較例において、攪拌所要動力は、数2に示す攪拌条件の値から数1に示した攪拌所要動力算出式より求めた。

【0050】

【数2】



$D = d = 16 \times 10^{-2} \text{ (m)}$   
 $D_w = 2.5 \times 10^{-2} \text{ (m)}$   
 $T = 6.4 \times 10^{-2} \text{ (m)}$   
 $Z = 20 \times 10^{-2} \text{ (m)}$   
 $\mu/\rho = 7.12315 \times 10^{-6} \text{ (m}^2/\text{s)}$   
 $\theta = 90 \text{ (度)}$   
 $n = 1.57, 5.00, 8.33, 16.7 \text{ (1/s)}$  \*

\*【0051】さらに、スラリー中の粒度分布の測定は、表1に示す機種および条件で行った。

【0052】

【表1】

機種: MASTERSIZER X (MALVERN社製商品名)
操作条件:
測定方式: Fraunhofer回折とMie散乱理論の併用
測定範囲: 0.1~800 $\mu\text{m}$
測定回数: 2000回/4秒
光学系:
光源: He-Neレーザ
波長633nm、出力2mw
受光部: 32葉子回折/散乱光センサ
循環系:
超音波発振器: 周波数72kHz、出力50W

#### 【0053】実施例1〔前述の(B法)〕

リービヒ冷却器の付いた攪拌羽根付き反応容器で、isopropanolを、80℃、攪拌所要動力3197  $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$  で攪拌した。攪拌羽根の回転速度をこのままに固定し、上記の反応容器に、アルミニウム-succinobutキッド180.9g (0.7344 mol) と、コバルトアセチルアセトナート54.972g (0.1875 mol) とを投入し、1時間攪拌を行った。また、別に、パラモリブデン酸アンモニウム51.679g (0.04182 mol) を、イオン交換水280gの中で、約80℃に加熱して、激しく攪拌して、溶解させた。この水溶液を、攪拌中の上記isopropanol溶液へ徐々に添加すると、紫色のゼラチン状の沈殿が生じ、攪拌を続けると、最終的には赤紫色を帯びた乳白色のスラリーとなった。さらに、80℃で、3時間、このスラリー溶液を攪拌した。このスラリーの一部を取り出し、粒度分布測定を行った。この結果を、

表2に示す。  
 【0054】次に、スラリーをフィルターにより濾別後、加熱濃縮して可塑性のあるゲルとし、このゲルを押し出し成形機にて、直径1.6mm (1/16インチ) の柱状物に成形した。この成形物を蒸発皿に広げ、マッフル炉で480℃、4時間熱処理を行い、 $\text{CoO}$  (15重量%) -  $\text{MoO}_3$  (45重量%) -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (40重量%) の複合金属酸化物 (触媒A) を得た。この触媒Aの物性を、表2に示す。

#### 【0055】実施例2

攪拌所要動力を313  $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$  に変えた以外は、実施例1と同様の方法により触媒を調製した。この触媒を触媒Bとし、その物性を表2に示す。なお、表2には、実施例1と同様のスラリーの粒度分布測定結果をも示す。

#### 【0056】実施例3

攪拌所要動力を53  $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$  に変えた以外は、実施例1と同様の方法により触媒を調製した。この触媒を触媒Cとし、その物性を表2に示す。なお、表2には、実施例1と同様のスラリーの粒度分布測定結果をも示す。

#### 【0057】比較例1

攪拌所要動力を0.91  $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$  に変えた以外は、実施例1と同様の方法により触媒を調製した。この触媒を触媒Dとし、その物性を表2に示す。なお、表2には、実施例1と同様のスラリーの粒度分布測定結果をも示す。

#### 【0058】比較例2

攪拌所要動力を0.91  $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$  に、またスラリーを80℃で3時間攪拌するところを48時間攪拌した以外は、実施例1と同様の方法により触媒を調製した。この触媒を触媒Eとし、その物性を表2に示す。なお、表2には、実施例1と同様のスラリーの粒度分布測定結果をも示す。

#### 【0059】比較例3

攪拌所要動力を12.3  $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$  にした以外は、実施例1と同様の方法により、触媒を調製し

た。この触媒を触媒Fとし、その物性を表2に示す。

【0060】実施例4

アルミニウム-sec-ブトキシド180.9g (0.7344mol)の代わりに、アルミニウム-sec-イソプロポキシド150.0g (0.7344mol)を用いた以外は、実施例1と同様の方法により触媒を調製した。この触媒を触媒Wとし、その物性を表3に示す。

【0061】実施例5〔前述の(A)法〕

コバルトアセチルアセトナート54.972g (0.1875mol)の代わりに酸化モリブデンアセチルアセトナート95.493g (0.29278mol)を、パラモリブデン酸アンモニウム51.679g (0.04182mol)の代わりに硝酸コバルト6水和物54.457g (0.1874mol)をそれぞれ用いた以外は、実施例2と同様の方法により触媒を調製した。この触媒を触媒Xとし、その物性を表3に示す。

【0062】実施例6〔前述の(C)法〕

リービッヒ冷却器の付いた攪拌羽根付き反応容器で、iso-プロパノールを、80℃、攪拌所要動力3197 kg・m・s<sup>-1</sup>・m<sup>-3</sup>で攪拌した。攪拌羽根の回転速度をこのままに固定し、上記の反応容器に、アルミニウム-sec-ブトキシド180.9g (0.7344mol)

\*mol)を投入し、1時間攪拌を行った。また、別に、パラモリブデン酸アンモニウム51.679g (0.04182mol)と硝酸コバルト6水和物54.457g (0.1874mol)を、イオン交換水280gの中で、約80℃に加熱して、激しく攪拌して、溶解させた。以下、実施例1と同様にして触媒を調製した。この触媒を触媒Yとし、その物性を表3に示す。

【0063】実施例7〔前述の(D)法〕

リービッヒ冷却器の付いた攪拌羽根付き反応容器で、iso-プロパノールを、80℃、攪拌所要動力3197 kg・m・s<sup>-1</sup>・m<sup>-3</sup>で攪拌した。攪拌羽根の回転速度をこのままに固定し、上記の反応容器に、アルミニウム-sec-ブトキシド180.9g (0.7344mol)と、コバルトアセチルアセトナート54.972g (0.1875mol)と、酸化モリブデンアセチルアセトナート95.493g (0.29278mol)とを投入し、1時間攪拌を行った。イオン交換水280gを、攪拌中の上記iso-プロパノール溶液へ徐々に点火した。以下、実施例1と同様にして触媒を調製した。この触媒を触媒Zとし、その物性を表3に示す。

【0064】

【表2】

		触媒	攪拌所要動力 (kg・m・s <sup>-1</sup> ・m <sup>-3</sup> )	スラリー中の 粒度分布	金属酸化物 (wt%)	表面積 (m <sup>2</sup> /g)	細孔容積 (cc/g)	最密充填比重 (g/cm <sup>3</sup> )
実施例	1	A	3197	0.2~40 μm 平均粒径 10.7 μm	CoO: 15 MoO <sub>3</sub> : 45 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 45	306	0.61	0.82
	2	B	313	0.2~124 μm 平均粒径 12.3 μm	同上	312	0.62	0.84
	3	C	53	0.6~185 μm 平均粒径 15.4 μm	同上	294	0.55	0.79
比較例	1	D	0.91	2.3~562 μm 平均粒径 52.4 μm	同上	133	0.22	0.48
	2	E	0.91	2.4~566 μm 平均粒径 52.5 μm	同上	135	0.21	0.49
	3	F	12.3	1.4~395 μm 平均粒径 37.2 μm	同上	181	0.28	0.52

【0065】

【表3】

		触媒	攪拌所消費動力 ( $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ )	スラリー中の 粒度分布	金属酸化物 (wt %)	表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	細孔容積 ( $\text{cc/g}$ )	最密充填比重 ( $\text{g/cm}^3$ )
実施例	4	W	3197	0.2~38 $\mu\text{m}$ 平均粒径 10.5 $\mu\text{m}$	CoO: 15 MoO <sub>3</sub> : 45 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 45	324	0.66	0.79
	5	X	同上	0.2~47 $\mu\text{m}$ 平均粒径 10.6 $\mu\text{m}$	同上	288	0.55	0.78
	6	Y	同上	0.6~49 $\mu\text{m}$ 平均粒径 10.7 $\mu\text{m}$	同上	283	0.57	0.74
	7	Z	同上	0.2~49 $\mu\text{m}$ 平均粒径 10.7 $\mu\text{m}$	同上	274	0.54	0.78

## 【0066】脱硫例1

\*す。

(軽油の水素化脱硫反応) 表4に示す原料油を、表4に  
示す反応条件で水素化脱硫処理し、100時間通油後の  
生成油の硫黄含有量を調べた。この結果を、表7に示\*

【0067】

【表4】

原料油: LGO (比重 (15/4℃) 0.851、硫黄分1.35wt%、 窒素分20ppm、粘度 (@30℃) 5.499cst)
反応条件; 反応温度: 350℃ 反応圧力: 35kg/cm <sup>2</sup> 液空間速度: 4hr <sup>-1</sup> 装置: 固定床方式による高圧流通式反応装置 触媒: 触媒A~F

## 【0068】脱硫例2

※す。

(VGOの水素化脱硫反応) 表5に示す原料油を、表5  
に示す反応条件で水素化脱硫処理し、100時間通油後 30  
の生成油の硫黄含有量を調べた。この結果を、表7に示※

【0069】

【表5】

原料油: VGO (比重 (15/4℃) 0.916、硫黄分2.53wt%、 窒素分780ppm、粘度 (@30℃) 28.8cst)
反応条件; 反応温度: 350℃ 反応圧力: 52kg/cm <sup>2</sup> 液空間速度: 0.4hr <sup>-1</sup> 装置: 固定床方式による高圧流通式反応装置 触媒: 触媒A~F

## 【0070】脱硫例3

す。

(重質油の水素化脱硫反応) 表6に示す原料油を、表6  
に示す反応条件で水素化脱硫処理し、100時間通油後  
の生成油の硫黄含有量を調べた。この結果を、表7に示

【0071】

【表6】

原料油：クウェート産原油の常圧凝留残渣油 〔比重（15/4℃）0.956、硫黄分3.77wt%、 アスファルテン3.8wt%、バナジウム48ppm、 ニッケル14ppm〕
反応条件：反応温度：361℃ 反応圧力：150kg/cm <sup>2</sup> 水素/炭化水素油：830Nm <sup>3</sup> /kl 水素濃度：90mol% 液空間速度：1.0hr <sup>-1</sup> 装置：固定床方式による高圧流通式反応装置 触媒：触媒A～F

【0072】

\* \* 【表7】

	脱 硫 例					
	1		2		3	
触媒	硫黄分 (重量%)	脱硫率 (%)	硫黄分 (重量%)	脱硫率 (%)	硫黄分 (重量%)	脱硫率 (%)
A	0.06	96.3	0.06	98.0	0.44	88.3
B	0.06	95.6	0.05	98.0	0.52	86.2
C	0.08	95.6	0.06	97.6	0.54	85.7
D	0.34	74.8	0.42	83.4	1.31	65.3
E	0.34	74.8	0.44	82.6	1.30	65.5
F	0.18	86.7	0.21	91.7	0.98	74.0

【0073】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、比較的簡単な工程にて、常時、一定の物性、延いては一定の高い活性を有する水素化脱硫触媒を、安定して供給することができる。特に、その工程の中でも重要な混合物の攪拌工程を特定の攪拌条件にて行うため、得られる触媒の物性が、常時、高く、しかも一定で、かつ安定であるという特有の効果を奏することができる。そして、この水素化脱硫触媒は、比較的簡単な工程にて調製することができるにもかかわらず、従来の水素化脱硫触媒に比して、同一反応条件下、速度定数から求めた脱硫比活性は著しく高い値を示すことができる。例えば、軽油（原料油の硫黄分1.3wt%）の場合、生成油で、従来せいぜい0.13wt%程度の硫黄分のもので、0.09wt%以下の硫黄分に至るまで、VGO（原料油の硫黄分2.5wt%）の場合、生成油で、従来せいぜい0.15wt%程度の硫黄分のもので、0.10wt%以下

の硫黄分に至るまで、重質油（原料油の硫黄分3.5wt%）の場合、生成油で、従来せいぜい0.9wt%程度の硫黄分のもので、0.55%以下の硫黄分に至るまで、反応条件（運転条件）の過酷度を上げことなく、容易に脱硫することができる。

【0074】また、触媒活性は、経時的に非常に安定している。このため、長期間の運転にあっても、運転条件を過酷にする必要はなく、経済的効果は莫大である。

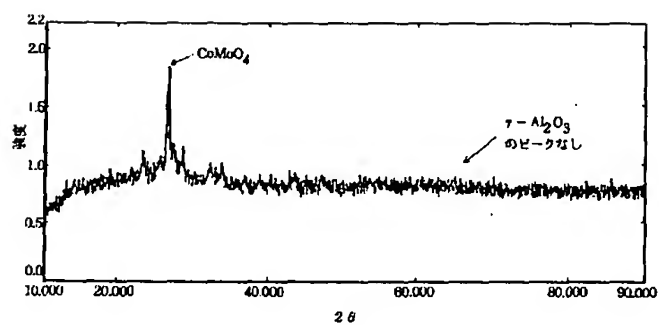
【0075】以上の結果として、硫黄含有量の少ない燃料油を安価に製造することができるため、大気汚染の抑制が低コストで達成することができる。

【図面の簡単な説明】

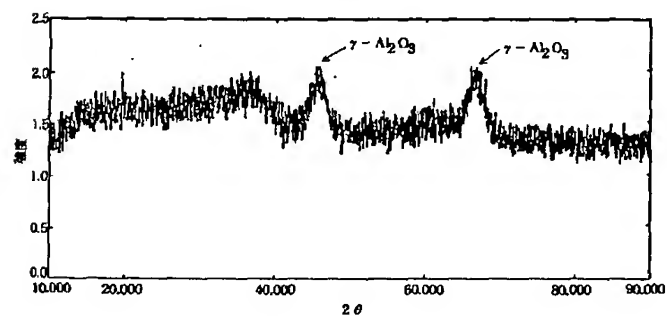
【図1】本発明で得られる触媒のX線回折パターンを示す図である。

【図2】従来法で得られる触媒のX線回折パターンを示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 大木 勝美  
埼玉県幸手市神明内1368

(72)発明者 千代田 修  
埼玉県幸手市権現堂1134-2  
(72)発明者 薄井 一司  
千葉県野田市岩名1-62-10

